

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04237993 A**

(43) Date of publication of application: **26 . 08 . 92**

(51) Int. Cl.

H05B 33/22
C09K 11/06
H05B 33/14

(21) Application number: **03016801**

(22) Date of filing: **18 . 01 . 91**

(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

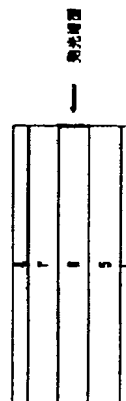
(72) Inventor: **HOSOKAWA CHISHIO**
KUSUMOTO TADASHI

(54) **ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT
AND MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an organic electroluminescence element having a wave guide path structure and the end face luminescence with low voltage and high intensity and obtain efficient manufacture thereof.

CONSTITUTION: A wave guide path structure is constituted of a clad layer A5, a core layer 6 and a clad layer B7, and the refraction factor n_s of the clad layer A5 which is a positive pole injection layer or a luminescent layer and the refraction factor n_c of the clad layer B7 which is an electron injection layer or a luminescent layer are made smaller than the refraction factor n_f of the core layer 6 which is a luminescent layer in an organic electroluminescence element.



COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-237993

(43) 公開日 平成4年(1992)8月26日

(51) Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/22		8815-3K		
C 0 9 K 11/06	Z	6917-4H		
H 0 5 B 33/14		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数6(全10頁)

(21) 出願番号 特願平3-16801

(22) 出願日 平成3年(1991)1月18日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光

興産株式会社内

(72) 発明者 楠本 正

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光

興産株式会社内

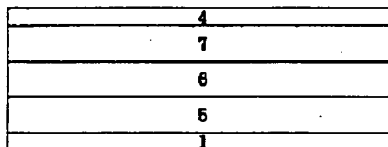
(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 導波路構造を有し、低電圧で高輝度の端面発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子及びその効率のよい製造方法を提供すること。

【構成】 導波路構造が、クラッド層(A)5、コア層6、クラッド層(B)7からなり、かつ正孔注入層又は発光層であるクラッド層5(A)の屈折率 n_s 及び電子注入層又は発光層であるクラッド層(B)7の屈折率 n_c が、コア層6である発光層の屈折率 n より小さい有機エレクトロルミネッセンス素子である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極、正孔注入帯域、電子注入帯域、陰極がこの順で積層されると共に、前記陽極と陰極の間に導波路構造を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 正孔注入帯域が正孔注入層又は正孔注入層及び発光層として機能するものであり、電子注入帯域が電子注入層又は電子注入層及び発光層として機能するものである請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 導波路構造が、クラッド層(A)、コア*

$$(2\pi/\lambda) D(n^2 - n^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \\ = \pi - \tan^{-1}((n^2 - n^2 \sin^2 \theta)/(n^2 \sin^2 \theta - n^2))^{1/2} - \tan^{-1}((n^2 - n^2 \sin^2 \theta)/(n^2 \sin^2 \theta - n^2))^{1/2} \dots (I)$$

【請求項4】 導波路構造におけるコア層を導波するモードが少なくとも1つ存在するように定められている請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 ※

$$d > (\lambda/2\pi) / (n^2 \sin^2 \theta - n^2)^{1/2} \text{ 又は} \\ d > (\lambda/2\pi) / (n^2 \sin^2 \theta - n^2)^{1/2}$$

を満足することを特徴とする請求項3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 クラッド層を、低屈折率の蒸着可能な材料と、該材料より屈折率の大きい蒸着可能な材料を蒸着し、混合層として形成することを特徴とする請求項3の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法に関し、詳しくは導波路構造を有し、低電圧で高輝度の端面発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子及びその効率のよい製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、有機化合物の高い蛍光効率に着目し、有機化合物のエレクトロルミネッセンス(EL)性能を利用した素子の研究が数多く行われている。例えば、陽極、正孔注入層、発光層、陰極を積層してなる有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子と記す。)としては、正孔注入層としてフタロシアニン、発光層として結着剤であるポリスチレン等のポリマー及び芳香族化合物を用いた有機EL素子(特公昭64-7653号公報参照)が開示されている。しかし、この素子内にクラッド層とコア層を形成するように屈折率を設定するようになっておらず、発光層(コア層)が導波路として機能していなかった。また、Au、トリフェニルアミン誘導体、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、陰極を積層してなる有機EL素子(Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L713参照)も上記素子と同様に導波路を有

2

* 層、クラッド層(B)を陽極から陰極方向に順次積層した構成であり、かつ正孔注入層又は発光層であるクラッド層(A)の屈折率 n_s 、もしくは電子注入層又は発光層であるクラッド層(B)の屈折率 n_c が、コア層である発光層の屈折率 n より小さく、かつコア層の膜厚D及び導波させるべき有機エレクトロルミネッセンス素子の放出光の波長 λ が、下記式(I)を満足する入射角 θ を少なくとも一つ存在させるように設定されることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

※【請求項5】 クラッド層の膜厚が、クラッド層に電場が浸透する深さdが下記式

していなかった。一方、端面発光構造を持つEL素子としては、共通電極層、第1絶縁層、蛍光体層、第2絶縁層、励起電極層からなる無機EL素子(米国特許第4,535,341号明細書参照)が挙げられる。この素子は、蛍光体層にマンガ含有の硫化亜鉛を用いMISIM(金属/第1絶縁層/半導体層/第2絶縁層/金属)の構成をとりかつS層(半導体層)を光を導波させることにより、輝度を従来の30~40倍に高めることができた。しかし、この素子の駆動電圧は200Vを以上必要とし、使用範囲に限界があった。また、上記端面発光構造体をアレー状に配列させ感光体プリンター等に利用される無機EL素子(特開平2-195679号公報、同2-194976号公報、同2-158361号公報等参照)があるが、高輝度、高効率を与える発光材料は、マンガ含有の硫化亜鉛(発光色は黄色)、テルビニウム含有の硫化亜鉛化合物(発光色は緑色)だけであり、多くの発光色を実現するのは困難であった。そこで本発明者らは、導波路を有し、高輝度、高効率発光の有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた。

40

【0003】

【課題を解決するための手段】 その結果、特定の屈折率を有するクラッド層、コア層からなる導波路構造を用いることによって、高輝度、高効率発光及び多色発光が可能であることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち本発明は、陽極、正孔注入帯域、電子注入帯域、陰極がこの順で積層されると共に、前記陽極と陰極の間に導波路構造を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法を提供するものである。本発明の有機EL素子は、図1において簡略に示される。図1に示すよう

50

3

に本発明のEL素子は、陽極1、正孔注入帯域2、電子注入帯域3、陰極4を積層してなる。さらに正孔注入帯域2、電子注入帯域3は、図2に示すようにクラッド層(A)5、コア層6、クラッド層(B)7に光学機能ごとに分けて考えることができる。

【0004】この有機EL素子における陽極1は、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、 SnO_2 、 ZnO などの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることによって作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1 μm 、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0005】一方、陰極4としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下が好ましく、膜厚は通常10~500nm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。

【0006】正孔注入帯域2は、陽極より注入された正孔を電荷が再結合する迄輸送する帯域である。この正孔注入帯域2は、正孔注入層そのもののみであってもよいし、正孔輸送性が高い(正孔移動度が電子移動度より大きい)発光層の場合には、発光層の陽極側より陰極側の発光層と他の層との界面付近迄が正孔注入帯域になりえる。従って、正孔注入帯域は、正孔注入層のみ、正孔注入層及び発光層、発光層のみのいずれかであり、正孔注入帯域は正孔注入層と一致する必要はない。ただし、電子注入帯域が、発光層を含まない場合は、正孔注入帯域に発光層が存在することが必要である。電子注入帯域3は、陰極より注入された電子を電荷が再結合する迄輸送する帯域である。この電子注入帯域3は、電子注入層そのもののみであってもよいし、電子輸送性が高い(電子移動度が正孔移動度より大きい)発光層の場合には、発光層の陰極側より陽極側の発光層と他の層との界面付近迄が電子注入帯域になりえる。従って、電子注入帯域は、電子注入層のみ、電子注入層及び発光層、発光層のみのいずれかであり、電子注入帯域は電子注入層に一致する必要はない。ただし、正孔注入帯域が、発光層を

4

まない場合は、電子注入帯域に発光層が存在する必要がある。

【0007】本発明の特徴である導波路構造の一部であるクラッド層(A)5及びクラッド層(B)7は、コア層6の屈折率より小さい屈折率を有する層である。通常、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極よりなる積層構成においては、正孔注入層と電子注入層をクラッド層とし、コア層を発光層とする場合があるが本発明はこれに限定されない。例えば、正孔注入層と電子注入層が公知の有機材料よりなるとき、これらの屈折率を発光層の屈折率より小さくすることは困難である。この場合、例えば正孔注入層を正孔注入材料と屈折率の小さな材料との混合層として形成し、コア層より屈折率を小さくする。このことが本発明を特徴づけるクラッド層の製造方法である。この様な屈折率の小さな材料は、例えば、テフロン系ポリマーであり具体的にはテトラフルオロエチレンと少なくとも一種のコモノマーを含む混合物との共重合体が挙げられる。他の一例として MgF_2 、 SrF_2 、 CaF_2 等のフッ化アルカリ金属物が挙げられる。このフッ化アルカリ金属物は屈折率が1.5~1.3と小さい。また、前記共重合体は蒸着が可能であり、正孔注入材料と同時に蒸着、混合してクラッド層を形成することにより、屈折率がコア層より小さく正孔注入性を有するクラッド層を得ることができる。ここで使用する正孔注入材料としては、公知の種々のものがあるが、従来正孔注入輸送層又は正孔注入層の材料として知られているものを用いればよい。EL素子における正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物から成る層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有する。この正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に介在させることにより、一層低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子注入輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。前記正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ の正孔移動度をもつものが好適である。

【0008】このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。該電荷輸送材としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール誘導

5

体(特公昭37-16096号公報などに記載のもの)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第 3,615,402号明細書、同 3,820,989号明細書、同 3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの)、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体(米国特許第 3,180,729号明細書、同 4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第 3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリールアミン誘導体(米国特許第 3,567,450号明細書、同 3,180,703号明細書、同 3,240,597号明細書、同 3,658,520号明細書、同 4,232,103号明細書、同 4,175,961号明細書、同 4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同36-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第 1,110,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第 3,526,501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第 3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第 3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載されているもの)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。本発明においては、これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第 4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0009】該ポリフィリン化合物の代表例としては、

ポリフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23

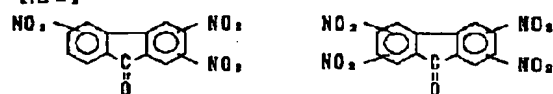
6

H-ボルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ボルフィン、シリコンフタロシアニンオキsid、アルミニウムフタロシアニンクロリド、フタロシアニン(無金属)、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキsid、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。

また、該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベン、N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。本発明のEL素子における該正孔注入輸送層は、これらの正孔伝達化合物1種又は2種以上から成る1層で構成されていてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる正孔注入輸送層を積層したものであってもよい。また、電子注入材料としては、公知の種々のものがあるが、従来から電子注入輸送層又は電子注入層の材料として知られているものを用いる。電子注入輸送層は、電子伝達化合物から成るものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該電子伝達化合物の好ましい例としては、

【0010】

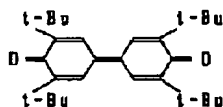
【化1】



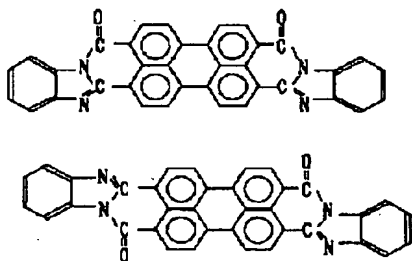
【0011】などのニトロ置換フルオレノン誘導体、
【0012】
【化2】



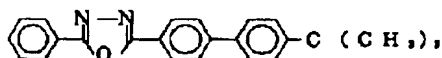
【0013】などのチオピランジオキシド誘導体、
【0014】
【化3】



【0015】(t-Bu:ターシャリーブチル基を示す)
などのジフェニルキノン誘導体 [ポリマー・プレプリント
(PolymerPreprints)、ジャパン 第37巻、第3号、
第681頁 (1988年) などに記載のもの]、あるいは
【0016】
【化4】



【0017】などの化合物 [ジャパニーズ・ジャーナル
・オブ・アプライド・フィジクス (J. J. Appl. Phy
s.) 第27巻、L269 (1988年) などに記載のもの]
や、アントラキノジメタン誘導体 (特開昭57-149259号
公報、同58-55450号公報、同61-225151号公報、同61-2
33750号公報、同63-104061号公報などに記載のもの)、
フレオレニリデンメタン誘導体 (特開昭60-69657
号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報など
に記載のもの)、アントロン誘導体 (特開昭61-225151
号公報、同61-233750号公報などに記載のもの)、
【0018】
【化5】



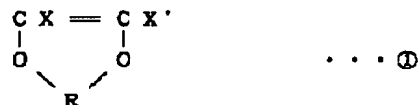
【0019】「App. Phys. Lett.」第55巻、第1489頁(1
989年)に開示されているオキサジアゾール誘導体など
を挙げることができる。さらに無機物であるp型α-S
i、p型α-SiCによる正孔注入材料、n型α-S
i、n型α-SiCによる電子注入材料を電荷注入材料

10

として用いることができる。例えば、国際公開WO90
/05998に開示されている無機半導体等が挙げられ
る。一方、発光材料としては公知の種々のものがある
が、例えば3-(2'-N-メチルベンゾイミダゾリ
ル)-7-N, N-ジエチルアミノクマリン (クマリン
30)に代表されるクマリン系 (特開平1-00999
5号明細書参照)、フタロペリノン系 (J. Appl.
Phys. 第27巻、L713 (1988年) 参照)、
ベンツオキサゾリル又はベンツチアゾール系 (特開昭5
9-194393号公報参照)、金属キレート化オキシ
ノイド化合物 (特開昭63-295695号公報参
照)、スチルベン化合物 (EP0319881又はEP
0373582参照) 及びペリレン系化合物等が挙げら
れる。ここで用いられる少なくとも一種のコモノマーと
しては、例えばテトラフルオロエチレンと共重合して共
重合体を形成するコモノマーであれば限定されるもので
ないが、下記式①

【0020】

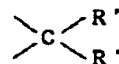
【化6】



【0021】(上記式①において、X、X'は、F、C
1またはHであって、同一であっても異なってもよ
い。またRは、-CF=CF-または

【0022】

【化7】



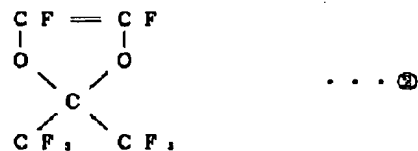
30

【0023】(R', R''は、F、C1、-COF、アル
キル基置換オキシカルボニル基、アルキル基、過フッ
化アルキル基、水素含有フッ化アルキル基 (アルキル基
は炭素数1~6) である。)

で示されるコモノマーが好ましい。式①のコモノマーの
うち特に好ましい例としては、下記式②

【0024】

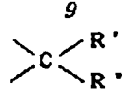
【化8】



【0025】(上記式①において、X=X'=F、R
=

【0026】

【化9】



【0027】 ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{CF}_3$))

で示されるコモノマー、下記式③

【0028】

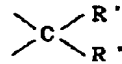
【化10】



【0029】 (上記式①において、 $\text{X} = \text{X}' = \text{F}$, $\text{R} =$

【0030】

【化11】



【0031】 ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{F}$))

で示されるコモノマー、下記式④

【0032】

【化12】



【0033】 (上記式①において、 $\text{X} = \text{X}' = \text{F}$, $\text{R} = -\text{CF} = \text{CF}-$)

で示されるコモノマーを挙げることができる。前記式①で示されるコモノマーの含有量は、テトラフルオロエチレンとこのコモノマーとの総量に対して0.01~99重量%が好ましい。特に好ましくは、11~80重量%である。また、他のコモノマーとしては、エチレン；1-ブテン；イソブテン；トリフルオロプロペン；トリフルオロエチレン；クロロトリフルオロエチレン等のオレフィンコモノマー；フッ化ビニル；フッ化ビニリデン等のビニルコモノマー；パーフルオロプロペン；パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）；メチル3-（1-（ジフルオロ-（トリフルオロエチル）オキシ）メチル）-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ）-2,2,3,3-テトラフルオロプロパノエート；3-（1-（ジフルオロ-（トリフルオロエチル）オキシ）メチル）-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ）-2,2,3,3-テトラフルオロプロピオネート；2-（1-（ジフルオロ-（トリフルオロエチル）オキシ）メチル）-1,2,2,2-テトラフルオロエトキシ）-1,1,2,2-テトラフルオロエタン；スルホニルフルオリド等のパーフルオロコモノマー等

10

が挙げられる。上記コモノマーの含有量は、テトラフルオロエチレンと前記式①で示されるコモノマーとの総量に対して0.005~30重量%、特に1~15重量%であることが好ましい。なお、上記コモノマーを前記式①で示されるコモノマーと併用する場合には、上記コモノマーの含有量がテトラフルオロエチレン、前記式①で示されるコモノマー及び上記コモノマーの各含有量の中で最小となるようにすることが好ましい。また、フッ化アルカリ金属などの低屈折率の無機材料は、抵抗加熱又は電子ビーム加熱により真空槽内で容易に蒸着できる。したがってクラッド層を形成する有機材料と上記低屈折率の無機材料との共蒸着により新たなクラッド層を形成することができる。

10

【0034】上記正孔注入材料または電子注入材料（電荷注入材料）と上記屈折率の小さな材料の混合比は任意であるが電荷注入材料の観点より考えれば、電荷注入材料の混合比は30重量%以上が好ましい。この電荷注入材料の混合比を選定するにあたっては、感光体におけるポリマーと正孔注入材料の混合比に依存する正孔移動度の実験結果を参照すべきである（Philos. Mag. B53, 193 (1986) 等参照）。以上の様なクラッド層の作製方法によれば、得られるクラッド層の屈折率は、例えば、有機電荷注入材料の屈折率が通常1.45~1.6であり、低屈折率材料の屈折率がテフロンAFの場合は1.29~1.32、 MgF_2 の場合は1.38であることから、両者の中間の値となる。このようなクラッド層の屈折率の最も簡単な推定方法は、次の式クラッド層 = (電荷注入材料の屈折率) × (重量%) / 100 + (低屈折率材料の屈折率) × (重量%) / 100 と重量平均で見積もられるが、クラッド層となる膜の緻密性等の影響を受けることから概算値しか得ることができない。クラッド層が薄膜のみからなる場合は、公知である屈折率の計測技術（エリブソメーター等）により計測し導波路を設計するのがよい。

20

30

40

50

【0035】コア層6は、本発明のEL素子の一つの態様として、発光層となる場合がある。発光層をコア層にする場合は、発光材料が有機材料であることから屈折率が1.4~1.6である。従って、前記クラッド層の形成技術を用いてクラッド層の屈折率をコア層の屈折率より小さくすればよい。特にコア層の屈折率を高めた場合には、例えば高屈折率の無機材料と発光材料を共蒸着しコア層を形成すればよい。このとき用いられる無機材料は、例えば As_2S_3 , $\text{As}_{10}\text{S}_{10}$, $\text{S}_{10}\text{Ge}_{10}$ 等のカルコゲノイドガラス系（屈折率2.2~2.4）、 ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Si_3N_4 , TiO_2 等の金属酸化物及び窒化物系（屈折率1.9~2.3）、 InP , GaAs , CdS , Ge , ZnS 等の半導体系（屈折率2.8~4.1）が挙げられる。好ましくは、透明性が高く、EL発光を吸収しない ZnO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 等の酸化物系の材料がよい。上記無機材料

は、発光材料の蒸着時に同時に電子ビーム蒸着法及び真空槽内にて酸素と金属を反応させながら蒸着する反応性蒸着法により容易に蒸着できる。このように有機発光材料と無機材料を複合化することにより、高屈折率のコア層を形成することができる。

【0036】以上の様にして得られたクラッド層及びコア層は、通常はクラッド層が電荷注入層、コア層が発光層として機能するが、他の場合もありえる。例えば、発光層がクラッド層及びコア層の両機能を有し、正孔注入層がクラッド層の機能を有している場合がある。このときのEL素子は、クラッド層として形成された正孔注入層上に発光材料を単独で蒸着し発光層（コア層）として、次に発光材料と低屈折率材料との共蒸着を行いクラッド層である発光層を形成することによって得ることができる。また、正孔注入層の単一層の内部にクラッド層、コア層、クラッド層の積層機能を形成することも可能である。このように、クラッド層、コア層、クラッド層の光学上の積層構成は、正孔注入層、発光層、電子注入層との電気的素子構成とは別個に形成することができる。

10

* 20

$$n > n_s \text{ かつ } n > n_c$$

である。第二の条件は、少なくとも1つのTEモード

$$V(1-b)^{1/2}$$

$$= \pi - \tan^{-1}((1-b)/b)^{1/2} - \tan^{-1}((1-b)/(b+a))^{1/2}$$

$$\dots (\alpha)$$

(すなわちTE₀。)が存在することである。すなわち、

$$\dots (\beta)$$

を満足させることができるような θ が、D（コア層の膜厚）と導波させたい光の波長 λ に対して存在すること※

※である。ここで、V、a、bは次のとおりである。

$$V = (2\pi/\lambda) D (n^2 - n_s^2)^{1/2} \dots (\gamma)$$

$$b = (n^2 \sin^2 \theta - n_s^2) / (n^2 - n_s^2) \dots (\delta)$$

$$a = (n^2 - n_s^2) / (n^2 - n_c^2) \dots (\epsilon)$$

【0038】このとき、2つのクラッド層の屈折率が異なる場合、非対称性の尺度aは0ではない。従って、Dには下限値が存在することになる。正確には、式(β)の θ が成立するようなDの下限値を、導入させたい波長 λ に対して求める訳である。有機物で形成された2つのクラッド層に対して、aは容易に0.3以上になりえる。従って、第2の条件が成立するためには、Dは特に限定はしないが10nm以上が好ましく、50nm以上が特に好ましい。さらに、非対称性の尺度aは1以下が好ましい。非対称性の尺度aが1より大きい場合、式(β)

40

より
 $0.75 > V = (2\pi/\lambda) D (n^2 - n_s^2)^{1/2}$
 となり、このときTE₀モードでさえも存在しなくなる。ところが、有機物で形成されたクラッド層及びコア層の屈折率 n 及び n_c に対して、
 $n > 1.3$, $n < 1.6$ かつ $n < n_c$
 であるので
 $800 > \lambda > 400$ (nm)
 の範囲で
 $100 > D$ (nm)

* 【0037】次に本発明の有機EL素子の動作及び機構を説明する。図2は、陽極1、正孔注入層であるクラッド層5、発光層6、電子注入層であるクラッド層7及び陰極4からなる有機EL素子である。この有機EL素子の陽極及び陰極に発光に必要な電圧を印加することにより、図3に示すような角度 θ で定まる方向（入射角）を有する導波モード（TE_n, TM_n, $n=0, 1, 2, 3, \dots$ ）のみが閉じ込められ伝搬する。この導波モードは、任意に図3の導波路構造において実現されるものではなく、以下に示す条件を満たす必要がある。この条件を満足させる有機EL素子が、本発明の導波路構造を有する有機EL素子となる。従来、図4に示されるように正孔注入層9、発光層10および電子注入層11からなる三層構成の素子は知られているが、導波路構造は有していなかった。導波路構造を有する素子は、本発明により以下の条件を満足させることによってはじめて得ることができる。第一の条件は、正孔注入層又は発光層であるクラッド層の屈折率 n_s 、電子注入層又は発光層であるクラッド層の屈折率 n_c 、コア層である発光層の屈折率 n に対して、

では容易に

$$0.75 > V$$

の場合がありえる。具体的な例として

$$n = 1.5, \quad n_c = 1.4, \quad a = 1$$

のときのVの値を第1表に示す。

【0039】

【表1】

第1表

D (nm) \ λ (nm)	50	80	100
400	0.42	0.67	0.84
600	0.28	0.45	0.56
800	0.21	0.34	0.42

【0040】第1表から、上記条件の場合のVの値は0.75より小さくなる場合が多く、導波モードが存在しない可能性が高い。一方、Dを100nmより大きくできる場合は、aに対する制限は著しく緩和される。実際、Dが大きければ大きい程、導波モードの数が多くなり好ましいが、該有機EL素子の発光輝度及び電気的効率を

50

13

考えた場合、良好値を得るためには $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。特に、 200nm 以下が好ましい。また、 D を薄くしたい場合には、コア層とクラッド層の屈折率の差を大きくすればよい。この場合、例えば高屈折率の無機物と有機物の複合体をコア層に用いることによって、 a^*

$$d = (\lambda/2\pi) / (N^2 - n^2)^{1/2} \quad (N = n \sin \theta)$$

で与えられる。ここで、

$$d = (\lambda/2\pi) / (N^2 - n^2)^{1/2}$$

であることから、 d の値を評価しクラッド層の膜厚を d を超えるように設定するのが好ましい。一般に d は、 80nm 程度である。また、特に D の値が小さいときは、電極である金属による伝搬損失が大きい。例えば、 D が $0.1\mu\text{m}$ のとき、コア層と直接電極である金属を接触させると、 TE_0 モードで 10^3dB/cm 、 TM_0 モードで 10^5dB/cm 程度の減衰を受け伝搬不可能となる。このように、電極である金属とコア層の間にクラッド層をおくことは、導波路構造を有するためには必要であり、これが本発明の特徴の一つでもある。

【0041】次に、本発明の有機EL素子を製造する好適な方法の例について説明する。図4に示された有機EL素子の製造方法について説明すると、まず基板8を公知の洗剤（UVオゾン洗浄法により有機炭素を除去する。）、イソプロパノール等を用いて洗浄し、乾燥させる。所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極1を製造する。次に、この上に正孔注入材料と屈折率の小さな材料（テフロン系ポリマー又はフッ化アルカリ金属、好ましくはテフロンAF等の共重合ポリマー又は MgF_2 ）の共蒸着を行い、正孔注入層5を設ける。正孔注入材料の蒸着条件は、使用する化合物の種類、蒸着膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 $200\sim 450^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-3}\sim 10^{-6}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.05\sim 1\text{nm/sec}$ 、基板温度 100°C 以下、膜厚 $5\text{nm}\sim 5000\text{nm}$ （特に好ましくは $20\text{nm}\sim 200\text{nm}$ ）の範囲で適宜選ぶことが望ましい。次に、この上に発光材料蒸着を行い、発光層6を設ける。その蒸着条件は、使用する化合物の種類、蒸着膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.05\sim 1\text{nm/sec}$ 、基板温度 100°C 以下、膜厚 $5\text{nm}\sim 1000\text{nm}$ （特に好ましくは $20\text{nm}\sim 200\text{nm}$ ）の範囲で適宜選ぶことが望ましい。次いで、この上に電子注入材料と屈折率の小さな材料（テフロン系ポリマー、好ましくはテフロンAF等の共重合ポリマー）の共蒸着を行い、電子注入層7を設ける。その蒸着条件は、使用する化合物の種類、蒸着膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度 $200\sim 450^\circ\text{C}$ 、真空度 $10^{-4}\sim 10^{-6}\text{Pa}$ 、蒸着

14

*の値が小さくなり D の下限値を下げるのが可能となる。一方、クラッド層の膜厚の条件は、クラッド層に透過している導波光の電界強度がクラッド層外に及ばないように設定される。例えば、屈折率 n であるクラッド層に対して透過する深さ d は、

速度 $0.05\sim 1\text{nm/sec}$ 、基板温度 100°C 以下、膜厚 $20\text{nm}\sim 2000\text{nm}$ （特に好ましくは $50\text{nm}\sim 200\text{nm}$ ）の範囲で適宜選ぶことが望ましい。次に、この発光層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $10\sim 500\text{nm}$ 好ましくは $50\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極4を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、この有機EL素子の製造においては、製造順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に製造することも可能である。

【0042】また、クラッド層（正孔注入層）、コア層（発光層）及びクラッド層（陰極層）からなる有機EL素子も可能である。この有機EL素子の製造方法は、クラッド層である発光層が図1と構成上異なるだけであり、他は図1と同様である。クラッド層である発光層は、発光材料と屈折率の小さな材料（テフロン系ポリマー、好ましくはテフロンAF等の共重合ポリマー）の共蒸着を行うことにより設けることができる。その蒸着条件は、上記発光材料の蒸着条件を参考にすることができる。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $5\sim 40\text{V}$ 程度を印加すると、発光が発光端面より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0043】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。

実施例1

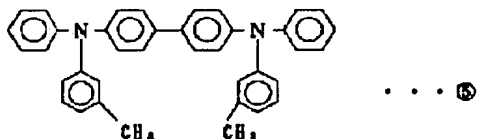
$75\text{mm}\times 25\text{mm}\times 1\text{mm}$ のガラス基板上にITOを蒸着法にて 100nm の厚さで製膜したもの（HOYA（株）製）を透明支持板とした。この透明支持板をイロピルアルコール中、純粋中、イソピルアルコール中の順で超音波洗浄を行い、その後、乾燥窒素を吹きつけ基板表面から溶媒を除去した。前記工程で洗浄後の基板をUV/O₃ドライストリッパ（製品名、UV300、サムコインターナショナル製）で3分間処理し、基板表面の有機物を取り去った。それを市販の真空蒸着装置（アルバック（株）製）の基板ホルダーに固定した。正孔注入材料である下記式⑤に示すTPD、発光材料である下記式⑥に示すアルミニウムトリオキシシ（O）₃及びクラッド層を形成するための低屈折率

15

な材料であるテフロンAF（デュボン（株）製）を別々のモリブデン製の抵抗加熱ポートの中に入れ、これらを通電用端子に取りつけ真空槽を 10^{-4} Paにした。先ず、TPDの入ったポートとテフロンAFの入ったポートに通電を行い、各々蒸着速度を3オングストローム/秒にて同時蒸着を行った。これにより、正孔注入層であるクラッド層（膜厚120 nm）を形成した。次にAl（O）_xの入ったポートに通電し、蒸着速度を2~3オングストローム/秒にてコア層（膜厚150 nm）を形成した。次にテフロンAFの入ったポートとAl（O）_xの入ったポートに通電し、各々蒸着速度を3オングストローム/秒にて同時蒸着を行った。これにより、発光層であるクラッド層（膜厚120 nm）を形成した。その後、真空槽を開け基板、クラッド層、コア層、クラッド層の積層にステンレス製マスクを設置した。このマスク開口部は1 cm×2.5 cmとなっており励起部位（発光層の端面で励起される部位）を定めている。さらに、モリブデン製ポートにマグネシウムを入れ、加熱フィラメントに銀を入れ、真空槽を 10^{-4} Paにした。上記ポート及びフィラメントに通電し、蒸着速度を14オングストローム/秒にてマグネシウムを、また蒸着速度を0.6~0.9オングストローム/秒にて銀を同時に蒸着し、マグネシウム-銀電極を形成した。次いで、真空槽から上記有機EL素子を取り出し、ガラス切りでガラス基板を破断した。このとき、励起用マグネシウム、銀電極の長い方向を切り、破断し励起用電極を1 cm×2 cmとした。これにより、発光層の端面で発光する方向を定めた。

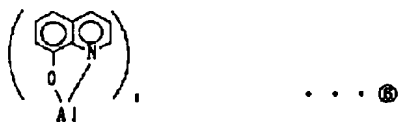
【0044】

【化13】



【0045】

【化14】



10

20

30

40

16

【0046】以上の様にして製造した有機EL素子のITOを陽極に、マグネシウム、銀電極を陰極にして電圧15ボルトを印加すると、発光端面より高輝度の緑色の発光を得た。次いで、発光端面をフォトダイオードの受光部に接着させ、フォトダイオードの前記接着部以外の発光面を黒色テープで光が入らないように覆った。また、基板を通じてフォトダイオードが受光しないように基板端面にも黒色テープを取り付けた。このようにした有機EL素子に電圧15ボルトを印加したところ、有機EL素子に電流が50 mA/cm² 流れ、フォトダイオードにて0.01 mWが出力されることを確認した。これは、100 mW/cm² に対比させ輝度に換算すると約10万cd/m²の高輝度になる。通常、ITO側の発光面の輝度は1000 cd/m²であるから、本発明の端面発光素子はその100倍の輝度を実現したことになる。

【0047】実施例2

Al（O）_xからなる発光層であるコア層を形成するとき、DCM（レーザー色素、コダック社）のドーピング材料を同時に蒸着して、その蒸着量がAl（O）_xの約1/100となるようにしたこと以外は、実施例1と同様に製造し評価を行った。その結果、発光端面より線状で高輝度な橙色の発光を得た。このときの出力は0.03 mW、輝度は14万cd/m²の超高輝度であった。

【0048】実施例3

ドーピング材料を別の蛍光色素であるクマリン30（ラムダフィジクス社）に変えた以外は、実施例2と同様に素子を製造し、評価を行った。その結果、発光端面より線状で高輝度な青緑色の発光を得た。

【0049】実施例4

実施例1で製造したクラッド層、コア層及びTPDの単独層を単独でガラス基板状に製膜し、エリブソメーターにより屈折率を求めた。結果を第2表に示す。

【0050】

【表2】

第2表

材料	屈折率
TPDとテフロンAF	1.39
Al（O _x ） _x	1.5
Al（O _x ） _x とテフロンAF	1.4
TPD	1.47

【0051】第2表からわかるようにクラッド層の屈折率は、コア層の屈折率より小さかった。このとき、非対称の尺度 a は、限り無く0に近い値であった。また、実施例1及び2のコア層（膜厚150nm）のとき、上記導波路構造を有するための第2の条件を満たす θ が存在することが確認された。さらに、クラッド層への電場の透過深度は約110nmと算出され、この値より実施例1のクラッド層の膜厚は厚くされ、金属電極による伝搬損失を防いでいることが判明した。

【0052】実施例5

TPDと共蒸着するテフロンAFの代わりに無機材料であるMgF₂を用い、電子ビーム共蒸着を行い、クラッド層を形成した以外は、実施例1と同様に製造し評価を行った。その結果、18V印加したところ輝度は16万cd/m²の超高輝度であった。

【0053】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子は、特定の屈折率を有するクラッド層、コア層からなる導波路構造を用いることによって端面発光を得、低電圧で高輝度、高効率な発光及び多色発光を可能とした。したがって、本発明の有機EL素子は、導波路構造により光の

閉じ込めを可能とするものとして、レーザー発振等に有効に利用できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の多層構造を示した概略図である。

【図2】導波路構造の構成を示した概略図である。

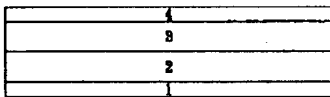
【図3】導波路構造を示した概略図である。

【図4】従来の有機EL素子を示した概略図である。

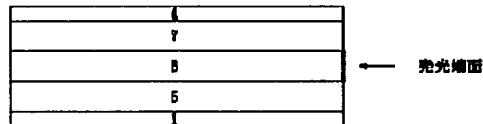
【符号の説明】

- 10 1 陽極
- 2 正孔注入帯域
- 3 電子注入帯域
- 4 陰極
- 5 クラッド層 (A)
- 6 コア層
- 7 クラッド層 (B)
- 8 基板
- 9 正孔注入層
- 10 発光層
- 11 電子注入層

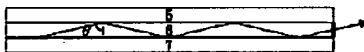
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

